

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-230587

(43)Date of publication of application : 05.09.1997

---

(51)Int.Cl. G03F 7/004

G03F 7/027

G03F 7/028

G03F 7/40

H01L 21/312

H05K 3/46

---

(21)Application number : 08-055318 (71)Applicant : TOKYO OHKA KOGYO CO  
LTD

(22)Date of filing : 20.02.1996 (72)Inventor : SATO HIROMITSU

---

(54) PHOTSENSITIVE PASTY COMPOSITION AND FORMATION OF  
INSULATING PATTERNED LAYER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a compsn. having superior dispersibility,  
film forming property and shelf stability over a long period of time by further

adding an organotitanium compd. and/or an organosilicon compd. to an alkali-soluble polymer binder, a photopolymerizable monomer, etc.

SOLUTION: This compsn. contains an alkali-soluble resin having carboxyl groups as an alkali-soluble polymer binder, a photopolymerizable monomer such as acrylic acid or other multifunctional monomer, a photopolymn. initiator such as 2,2-dimethoxy-1,2-diphenylethan-1-one and particles of an inorg. compd. such as cobalt oxide or other fluorescent substance and further contains an organotitanium compd. and/or an organosilicon compd. known as a coupling agent and remarkably improving the dispersibility, etc., of this compsn.

---

#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.01.2003

[Date of sending the examiner's  
decision of rejection]

[Kind of final disposal of application  
other than the examiner's decision of  
rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] (a) An alkali fusibility giant-molecule binder, (b) photopolymerization nature monomer, (c) photopolymerization initiator, (d) inorganic compound particle (e) organic titanium compound and/or an organic silicon compound, and the photosensitive paste constituent characterized by containing the (f) organic solvent.

[Claim 2] The photosensitive paste constituent according to claim 1 with which the content of an organic titanium compound and/or an organic silicon compound is characterized by being 0.5 - 12 weight section to the solid content 100 weight section of a photosensitive paste constituent.

[Claim 3] The photosensitive paste constituent characterized by a photosensitive paste constituent according to claim 1 containing a conductive particle further.

[Claim 4] a conductor -- the formation approach of the insulating patterned layer characterized by calcinating after exposing through a negative mask, developing negatives subsequently after applying a photosensitive paste constituent and forming a photosensitive paste layer on the substrate with which the circuit pattern was formed, and removing a part for an unexposed part.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the formation approach of an insulating patterned layer using the photosensitive paste constituent and it which are used for formation of the ink nozzle of the formation approach of the insulating patterned layer which used the photosensitive paste constituent and this photosensitive paste, the insulating ceramic layer of the multilayered ceramic substrate which mounts electronics components, such as LSI, in high density in more detail, and an ink jet mold printer etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] In manufacture of thick-film multilayer circuits, such as a multilayered ceramic substrate, conventionally The photosensitive constituent which consists of gold, silver, palladium, or the conductive matter and photopolymer constituent of these alloys is applied on the ceramic substrate formed with the alumina etc. After exposing, developing and calcinating it and forming a desired circuit pattern, on it An alumina, It is manufactured by using the photosensitive paste constituent which uses the insulating matter and photopolymer constituents, such as glass, as a principal component, exposing, developing negatives and calcinating similarly, forming a desired insulating layer, repeating them two or more times, and considering as multilayer structure. The photosensitive ceramic coating constituent which becomes JP,61-158861,A from

the ceramic particle which has a specific particle size of a publication, an inorganic combination particle, the monomer in which photo-curing is possible, an organic binder, a photopolymerization initiator, and an organic medium, for example as a photosensitive paste constituent used for manufacture of said thick-film multilayer circuit, and a carboxyl group installation organic binder given in JP,2-25847,A are contained, and the photosensitive ceramic coating constituent of alkali fusibility etc. can be mentioned. Containing further organosilane coupling agents, such as  $\text{RSi(OR')}_3$  (other organic functional groups to which methyl or ethyl, and R interact with alkyl, methacryloxypropyl, polyalkylene oxide, or the organic parent of a film in R'), in said official report for improvement, such as the paint film nature of a photosensitive ceramic coating constituent, is also indicated.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, at the above-mentioned organosilane coupling agent, the improvement in the dispersibility of a photosensitive SEMIKKU covering constituent, paint film nature, etc. was not enough, with the photosensitive ceramic coating constituent containing the organic binder which has a carboxyl group further, the carboxyl group in insulating mineral matter, such as an alumina and glass, and an organic binder reacted, gelation was caused, and there was a trouble that mothball stability was missing. Then, although the photosensitive ceramic coating constituent containing various kinds of organic surfactants is also proposed in order to solve said problem, the present condition is that the still practical thing is not obtained.

[0004] As a result of this invention person's etc. repeating research wholeheartedly in view of such the present condition, it is making the photosensitive paste constituent containing each component of an alkali fusibility giant-molecule binder, a photopolymerization nature monomer, a photopolymerization initiator, an inorganic compound particle, and an organic solvent contain an organic titanium compound and/or an organic silicon compound further, and a header and this invention are completed for the

photosensitive paste constituent which has the outstanding dispersibility and paint film nature, and mothball stability being obtained. Namely, [0005] This invention aims at offering the photosensitive paste constituent excellent in paint film nature and mothball stability.

[0006] Moreover, this invention aims to let dispersibility offer the photosensitive paste constituent with which spreading unevenness does not happen well.

[0007] Furthermore, this invention aims at offering the formation approach of the insulating patterned layer which used the above-mentioned photosensitive paste constituent.

[0008]

[Means for Solving the Problem] This invention which attains the above-mentioned purpose relates to the formation approach of (a) alkali fusibility giant-molecule binder, (b) photopolymerization nature monomer, (c) photopolymerization initiator, (d) inorganic compound particle, the (e) organic titanium compound and/or an organic silicon compound, the photosensitive paste constituent characterized by containing the (f) organic solvent, and an insulating patterned layer.

[0009] (a) alkali fusibility giant-molecule binder used by this invention -- a carboxyl group -- containing -- alkali -- meltable resin is said. As said alkali fusibility giant-molecule binder Concretely A carboxymethyl cellulose, carboxy ethyl cellulose, A carboxy propyl cellulose and a hydroxymethyl cellulose, hydroxyethyl cellulose, The resultant of the hydroxyl of hydroxypropylcellulose, and a polybasic acid anhydride; An acrylic acid, A methacrylic acid, a methyl acrylate, an ethyl acrylate, a methyl methacrylate, A copolymer with ethyl methacrylate, 2-hydroxymethyl acrylate, 2-hydroxyethyl acrylate, acrylamide, methacrylamide, acrylonitrile, a methacrylonitrile, etc. can be mentioned. If the acid number of said alkali fusibility giant-molecule binder has the desirable range of 50-250, it becomes difficult to develop negatives this range in an alkali water solution less than at 50 and it exceeds 250, paint film nature and dispersibility will worsen.

[0010] moreover, as a (b) photopolymerization nature monomer component  
 Concretely An acrylic acid, a methacrylic acid, a fumaric acid, a maleic acid,  
 fumaric-acid monomethyl, Fumaric-acid monoethyl, 2-hydroxyethyl acrylate, 2-  
 hydroxyethyl methacrylate, Monofunctional monomers, such as ethylene-glycol-  
 monomethyl-ether acrylate and ethylene-glycol-monomethyl-ether methacrylate,  
 Trimethylolpropane triacrylate, trimethylolpropanetrimethacrylate,  
 Tetramethylolpropanetetraacrylate, tetramethylolpropane tetra methacrylate,  
 Polyfunctional monomer, such as a pentaerythritol thoria chestnut rate,  
 pentaerythritol trimethacrylate, pentaerythritol tetraacrylate, pentaerythritol tetra-  
 methacrylate, and dipentaerythritol pentaacrylate, can be mentioned.

[0011] As a (c) photopolymerization initiator component, concretely Furthermore,  
 2 and 2-dimethoxy -1, 2-bibenzyl-1-ON, 2, 4, 6-trimethyl benzoyl diphenyl  
 phosphine oxide, 2, 4-diethyl thioxan ton, 2-chloro thioxan ton, 2, 4-dimethyl  
 thioxan ton, A thioxan ton, 2-methylthio xanthone, 2-isopropyl thioxan ton, 3 and  
 3-dimethyl-4-methoxybenzophenone, a benzophenone, A - screw diethylamino  
 benzophenone, and 4 and 4 '4, 4'-dichloro benzophenone, 4-dimethylamino  
 benzoic acid, 4-dimethylamino methyl benzoate, 4-dimethylamino ethyl benzoate,  
 4-dimethylamino benzoic-acid butyl, 4-dimethylamino benzoic-acid-2-ethylhexyl,  
 4-dimethylamino benzoic-acid-2-isoamyl, methyl o-benzoylbenzoate, etc. can be  
 mentioned.

[0012] As a (d) inorganic compound particle contained in the photosensitive  
 paste constituent of this invention Concretely Cobalt oxide, an iron oxide, chrome  
 oxide, nickel oxide, copper oxide, Manganese oxide, oxidization neodum, a  
 vanadium oxide, cerium oxide CHIEKU yellow, Cadmium oxide, an alumina, a  
 silica, MAKUNESHIA, a spinel; Boric-acid lead glass, Si, B, Pb, Na, K, Mg,  
 calcium, Ba(s), such as boric-acid zinc glass, Glass;Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>, Ce, CaWO<sub>4</sub> and Pb,  
 BaMgAl<sub>14</sub>O<sub>23</sub>, Eu, ZnS that consist of each oxide, such as Ti, Zr, and aluminum,  
 (Ag, Cd) Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Eu and Y<sub>2</sub> -- SiO<sub>5</sub>, Eu, and Y<sub>3</sub>aluminum<sub>5</sub> -- O<sub>12</sub>, Eu,  
 Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, and Mn and YBO<sub>3</sub> Eu, BO (Y, Gd)<sub>3</sub> Eu, GdBO<sub>3</sub>, Eu, ScBO<sub>3</sub>, Eu,  
 LuBO<sub>3</sub>, Eu, It Eu(s) and ZnO(s). Zn<sub>2</sub> -- SiO<sub>4</sub>, Mn, BaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, and Mn and

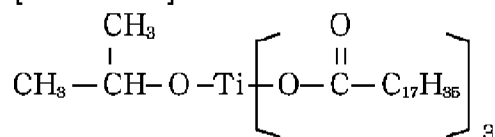
SrAl<sub>13</sub> -- O<sub>19</sub>, Mn, CaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, Mn, YBO<sub>3</sub> and Tb, BaMgAl<sub>14</sub>O<sub>23</sub>, Mn, LuBO<sub>3</sub>, Tb, GdBO<sub>3</sub>, Tb, ScBO<sub>3</sub> and Tb, and Sr<sub>6</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub> -- Fluorescent materials, such as Zn, ZnS, ZnS (Cu, aluminum), Ag, Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S, Eu, ZnS, Zn, BO (Y, Cd)<sub>3</sub> and Eu, BaMgAl<sub>12</sub>O<sub>23</sub>, and Eu, are mentioned.

[0013] As for the above-mentioned inorganic compound particle, it is desirable to exist in the range whose 80% of the weight or more of a particle is the diameter of 1-10 micrometers. A baking property is inferior, when the diameter of an inorganic compound particle is inferior to the compactness of an insulator layer by less than 1 micrometer and exceeds 10 micrometers.

[0014] The above (a) In addition to the component of - (c), the photosensitive paste constituent of this invention contains the (e) organic titanium compound and/or an organic silicon compound. Although said organic titanium compound and organic silicon compound are a compound well-known as a coupling agent, its dispersibility, paint film nature, and mothball stability of a photosensitive paste constituent improve notably by making a photosensitive paste constituent contain it. Especially the organic titanium compound and organic silicon compound of the following-izing 1-24 are desirable, and many improvement in said property cannot be desired in any coupling agents other than said compound. As said organic titanium compound, the compound of the following-izing 1-15 is mentioned.

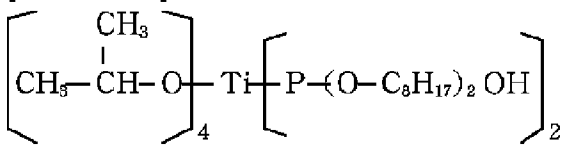
[0015]

[Formula 1]



[0016]

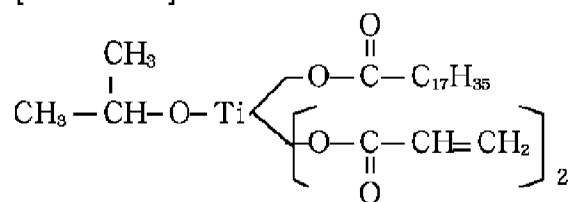
[Formula 2]





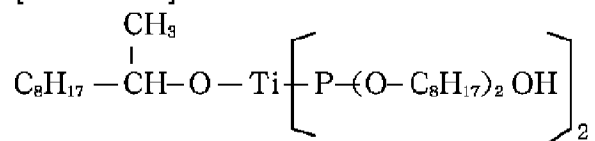
[0017]

[Formula 3]



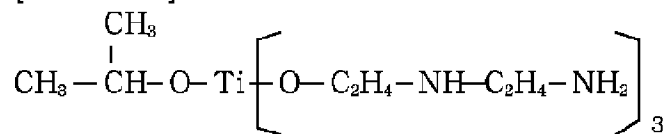
[0018]

[Formula 4]



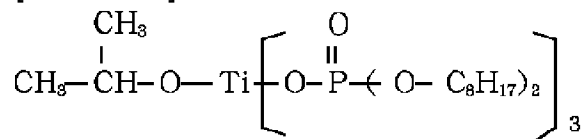
[0019]

[Formula 5]



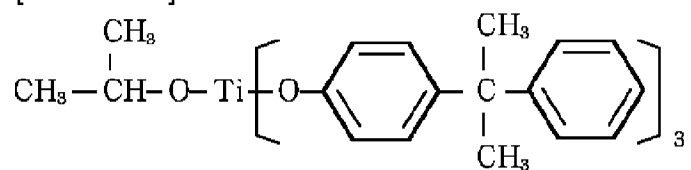
[0020]

[Formula 6]



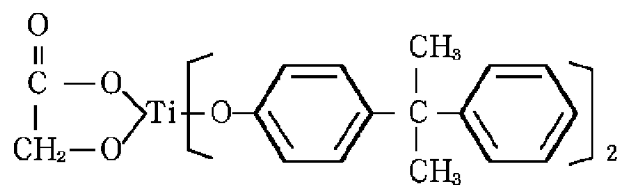
[0021]

[Formula 7]



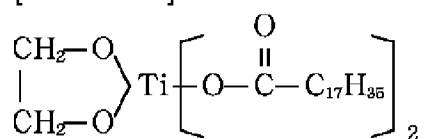
[0022]

[Formula 8]



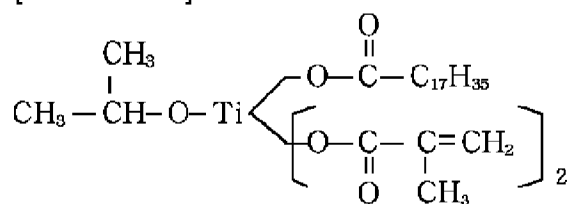
[0023]

[Formula 9]



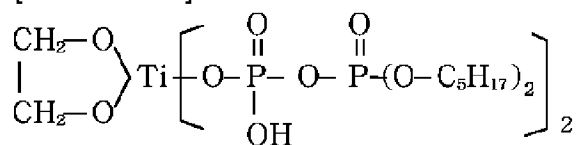
[0024]

[Formula 10]



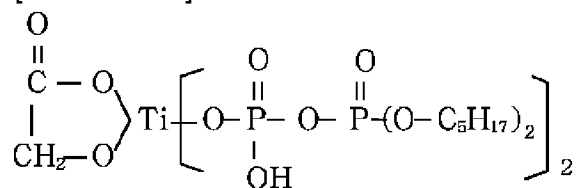
[0025]

[Formula 11]



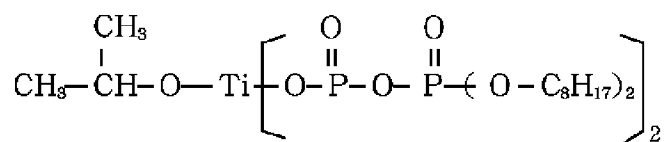
[0026]

[Formula 12]



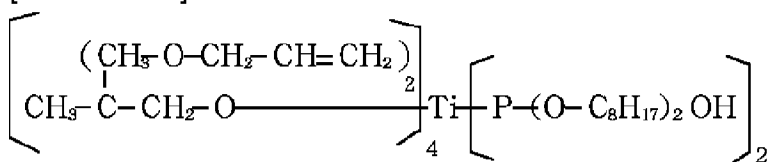
[0027]

[Formula 13]



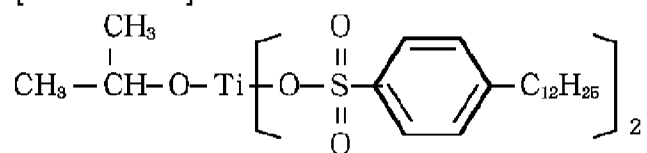
[0028]

[Formula 14]



[0029]

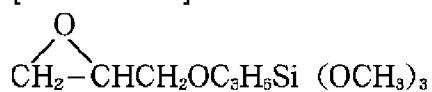
[Formula 15]



Moreover, as an organic silicon compound, the compound of the following-izing 16-25 is mentioned.

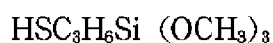
[0030]

[Formula 16]



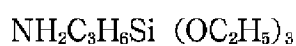
[0031]

[Formula 17]



[0032]

[Formula 18]



[0033]

[Formula 19]



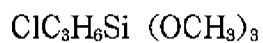
[0034]

[Formula 20]



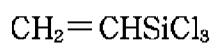
[0035]

[Formula 21]



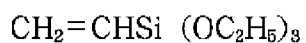
[0036]

[Formula 22]



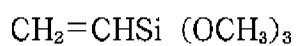
[0037]

[Formula 23]



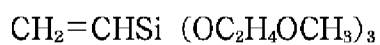
[0038]

[Formula 23]



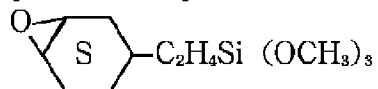
[0039]

[Formula 24]



[0040]

[Formula 25]



[0041] Especially, improvement in dispersibility, paint film nature, and mothball nature is remarkable, and an organic titanium compound given in the organic titanium compound expressed with \*\* 1-15 especially \*\* 7, \*\* 9, and \*\* 10 has it. [ desirable ]

[0042] The content of the above-mentioned organic titanium compound and/or an organic silicon compound has the desirable range of 0.5 - 12 weight section to the solid content 100 weight section of a photosensitive paste constituent. It causes [ there is no effectiveness of combination of the content of an organic titanium compound and/or an organic silicon compound under in the 0.5 weight section, and if 12 weight sections are exceeded, photosensitivity will be spoiled, and ] a poor polymerization and is not desirable.

[0043] The photosensitive paste constituent of this invention is a paste constituent which mixed the - (e) component (above-mentioned [ a ]) with the (f) organic solvent. As the aforementioned (f) component, concretely Diethylene-glycol monomethyl ether acetate, Diethylene glycol monoethyl ether acetate, diethylene glycol monobutyl ether acetate, Dipropylene-glycol-monomethyl-ether acetate, dipropylene glycol monoethyl ether acetate, Dipropylene glycol monobutyl ether acetate etc. is mentioned. As dialkylene glycol monoalkyl ether The diethylene-glycol monomethyl ether, diethylene glycol monoethyl ether, The diethylene-glycol monobutyl ether, dipropylene glycol monomethyl ether, The dipropylene glycol monoethyl ether, the dipropylene glycol monopropyl ether, Ethylene glycol monoethyl ether acetate, ethylene-glycol-monobutyl-ether acetate, Ethylene glycol, ethylene glycol monobutyl ether, ethylene glycol dibutyl ether, Ethylene glycol mono-amyl ether, ethylene glycol monophenyl ether, Ethylene glycol mono-benzyl ether, the ethylene glycol mono-hexyl ether, Methoxy methoxy ethanol, ethylene glycol mono-acetate, Ethylene glycol diacetate, a diethylene glycol, diethylene-glycol wood ether, Diethylene-glycol diethylether, diethylene-glycol dibutyl ether, Diethylene-glycol acetate, triethylene glycol, the triethylene glycol monomethyl ether, The triethylene glycol monoethyl

ether, propylene glycol, the propylene glycol monobutyl ether, 1-butoxyethoxy propanol, dipropylene glycol, tripropylene glycol monomethyl ether, etc. can be mentioned.

[0044] Although the content of the above-mentioned (f) component is determined by the formula concentration and print thickness of a photosensitive paste constituent, 10 - 50% of the weight of the range has [ (a) - (e) component ] the desirable 50 - (f) component 90% of the weight. (f) If a component lacks in fluidization of a photosensitive paste constituent at less than 10 % of the weight and it exceeds 50 % of the weight, it will not become a paste but formation of a thick film will become difficult.

[0045] The <formation approach of an insulating pattern> Formation of the insulating pattern using the photosensitive paste constituent of this invention in manufacture of a multilayer circuit is performed at each following process.

(1) beforehand -- a conductor -- the process which applies a photosensitive paste constituent with means, such as screen-stencil and bar coater, on the substrate with which the circuit pattern was formed.

(2) The process which dries a paint film, solidifies, lays a negative mask in the front face, irradiates an energy line and exposes it.

(3) The process which removes a part for the unexposed part of the exposed photosensitive paste layer with a developer, and forms an insulating pattern.

(4) The process which calcinates the obtained insulating pattern.

(5) Process which repeats each process of (1) - (4) two or more times.

[0046]

[Embodiment of the Invention] Next, this invention is not limited by these examples although this invention is explained to a detail based on an example.

[0047] <preparation of a photosensitive paste constituent> -- (\*\*) -- the example 1 (ceramic paste) of preparation

An alumina (mean-particle-diameter 7.0micrometer ) 45 weight sections Boro-silicated glass (mean-particle-diameter 7.0micrometer ) 20 weight sections Carboxy ethyl cellulose (average-molecular-weight about 180,000 , acid number

125) The 4.5 weight sections Trimethylolpropane triacrylate Three weight sections 2, 4-diethyl thioxan ton The 0.05 weight sections Diethylene glycol monoethyl ether acetate 15 weight sections Dipropylene-glycol-monomethyl-ether 15 weight section The organic titanium compound of-izing 9 The 0.03 weight sections It stirred with for [ sufficient ] 30 minutes in the ball mill, and the photosensitive paste constituent was prepared.

[0048]

(b) Example 2 of preparation Boric-acid lead glass (mean-particle-diameter 7.0micrometer ) the 70.5 weight sections Reactant of hydroxyethyl cellulose and a fumaric acid (average-molecular-weight about 200,000 acid number 100) The 4.5 weight sections Methyl cellulose (average-molecular-weight about 270,000 ) The 7.5 weight sections Trimethylolpropane triacrylate Three weight sections 2, 4-diethyl thioxan ton The 0.05 weight section Diethylene glycol monobutyl ether acetate 15 weight sections Diethylene glycol monoethyl ether Seven weight sections Organic silicon compound of-izing 20 One weight section was often stirred like the example 1 of preparation, and the photosensitive paste constituent was prepared.

[0049]

(c) example 3 of preparation Zn<sub>2</sub> -- green fluorescent material expressed with SiO<sub>4</sub> and Mn (mean particle diameter of 8 micrometers) The 62.5 weight sections Carboxy propyl cellulose (average-molecular-weight about 85,000 acid number 200) The 12.5 weight sections Pentaerythritol tetraacrylate Three weight sections 3 and 3-dimethyl-4-methoxybenzophenone The 0.04 weight section Diethylene glycol monoethyl ether acetate Twelve weight sections Dipropylene glycol monomethyl ether 23 weight section Organic titanium compound of-izing 9 The 0.005 weight sections were often stirred like the example 1 of preparation, and the photosensitive paste constituent was prepared.

[0050]

(d) Example 4 of preparation HOU lead silicate glass (mean particle diameter of 7.0 micrometers) 15 weight sections Methyl methacrylate / methyl acrylate

copolymer (the weight ratios 80/20, average-molecular-weight about 60,000 acid number 110) Ten weight sections Pentaerythritol tetraacrylate Seven weight sections Benzyl methyl ketal Three weight sections Diethylene glycol monoethyl ether acetate Ten weight sections Dipropylene glycol monomethyl ether 10 weight section Organic titanium of-izing 10 Four weight sections were often stirred like the example 1 of preparation, it mixed, and the photosensitive paste constituent which has low melting glass was prepared.

[0051]

[Example]

an example 1 -- after printing the photosensitive paste constituent prepared in the example 1 of preparation with screen printing and drying on the glass substrate with which the conductor pattern was formed beforehand, through the negative mask, ultraviolet rays were irradiated and were exposed. The obtained insulating layer was developed with the developer and the high insulating pattern of repeatability was formed. A pinhole was not looked at by said pattern. Moreover, after saving the photosensitive paste constituent prepared in the example 1 of preparation for one month, it applied on the glass substrate with which the conductor pattern was formed like the above, and the insulating pattern was formed. In the photosensitive paste constituent after preservation, gelation did not arise for one month, and a pinhole was not able to be seen by the obtained insulating pattern.

[0050] an example 2 -- the photosensitive paste constituent prepared in the example 2 of preparation on the ceramic substrate in which the conductor pattern was formed beforehand was printed with screen printing, the negative mask was minded and developed [ exposed and ] after desiccation, the ceramic substrate was calcinated in piles on it, and the ink jet nozzle was created. Neither a liquid leak nor ink plugging was in the obtained ink jet nozzle. Moreover, after saving the photosensitive paste constituent prepared in the example 2 of preparation for three months, the ink jet nozzle was created like the above. For three months, gelation did not arise at the photosensitive paste constituent after preservation,



and neither a liquid leak nor ink plugging was in the obtained ink jet nozzle.

[0051] an example 3 -- the glass substrate with which the semi-conductor pattern and the insulator pattern were prepared beforehand was prepared, and the photosensitive paste constituent prepared in the example 3 of preparation was filled up with screen printing, and after desiccation, the negative mask was minded, and negatives were exposed and developed in ultraviolet rays. The pinhole etc. was not seen by the insulating fluorescent substance pattern. Although prepared the grid layer, and made the top-face plate rival, degasification of the inside of a cel was carried out, discharge gas was poured in and the fluorescent indicator tube was completed after calcinating 540 degrees C of obtained substrates for 30 minutes in an electric furnace, brightness nonuniformity, a defect, etc. twisted to the obtained fluorescent indicator tube, and it excelled in it. Moreover, although the photosensitive paste constituent prepared in the example 3 of preparation was similarly used for the fluorescent substance pattern formation of a fluorescent indicator tube using what was saved for three months, gelation etc. did not occur, the pinhole etc. was not looked at by the obtained insulating fluorescent substance pattern, and the brightness nonuniformity of a pixel, a defect, etc. were not seen by the completed fluorescent indicator tube.

[0052] an example 4 -- the photosensitive paste constituent prepared in the example 5 of preparation on the glass substrate with which the conductor pattern was formed beforehand was printed with screen printing, and after desiccation, although the negative mask was minded and developed [ exposed and ], the high insulating pattern of repeatability was obtained. The pinhole etc. was not seen by the pattern. Moreover, although the insulating pattern was formed on the glass substrate with which the conductor pattern was similarly formed using what saved the photosensitive paste constituent prepared in the example 5 of preparation for three months, gelation etc. was not produced in a photosensitive paste constituent, but the outstanding insulating pattern which does not have a pinhole etc. similarly was obtained.

[0053]

[Effect of the Invention] The photosensitive paste constituent of this invention is excellent in dispersibility, paint film nature, and mothball stability, for example, is used suitable for formation of the insulating ceramic layer of the multilayered ceramic substrate which mounts and uses electronics components, such as LSI, etc. for high density, formation of the ink nozzle of an ink jet mold printer, or formation of the electric conduction pattern of a plasma display panel.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-230587

(43)公開日 平成9年(1997)9月5日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/004	5 0 1		G 0 3 F 7/004	5 0 1
	7/027	5 0 2	7/027	5 0 2
	7/028		7/028	
	7/40	5 0 1	7/40	5 0 1
H 0 1 L 21/312			H 0 1 L 21/312	D
審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 7 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平8-55318

(22)出願日 平成8年(1996)2月20日

(71)出願人 000220239

東京応化工業株式会社

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地

(72)発明者 佐藤 弘光

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東

京応化工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 服部 平八

(54)【発明の名称】 感光性ペースト組成物及び絶縁パターン層の形成方法

(57)【要約】

【課題】分散性、塗膜性及び長期保存安定性の優れた感光性ペースト組成物及びそれを用いた絶縁パターン層の形成方法を提供すること。

【解決手段】(a)アルカリ可溶性高分子バインダー、(b)光重合性モノマー、(c)光重合開始剤、(d)無機化合物粒子(e)有機チタン化合物及び／又は有機ケイ素化合物、及び(f)有機溶媒を含有することの特徴とする感光性ペースト組成物、及び前記感光性ペースト組成物を回路等を形成した基板に塗布し、露光、焼成して絶縁パターン層を形成する方法。

**【特許請求の範囲】**

【請求項1】(a) アルカリ可溶性高分子バインダー、(b) 光重合性モノマー、(c) 光重合開始剤、(d) 無機化合物粒子(e) 有機チタン化合物及び／又は有機ケイ素化合物、及び(f) 有機溶媒を含有することを特徴とする感光性ペースト組成物。

【請求項2】有機チタン化合物及び／又は有機ケイ素化合物の含有量が感光性ペースト組成物の固形分100重量部に対して0.5～12重量部であることを特徴とする請求項1記載の感光性ペースト組成物。

【請求項3】請求項1記載の感光性ペースト組成物がさらに導電性微粒子を含有することを特徴とする感光性ペースト組成物。

【請求項4】導体回路パターンが形成された基板上に感光性ペースト組成物を塗布し感光性ペースト層を形成したのち、ネガマスクを介して露光し、次いで現像して未露光部分を除去したのち焼成することを特徴とする絶縁パターン層の形成方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、感光性ペースト組成物及び該感光性ペーストを用いた絶縁パターン層の形成方法、さらに詳しくはLSIなどのエレクトロニクス素子を高密度に実装する多層セラミック基板の絶縁性セラミック層、インクジェット型プリンターのインクノズル等の形成に使用される感光性ペースト組成物及びそれを用いた絶縁パターン層の形成方法に関する。

**【0002】**

【従来技術】従来、多層セラミック基板等の厚膜多層回路の製造に当っては、アルミナ等で形成したセラミック基板上に金、銀、パラジウム或はこれらの合金の導電性物質と感光性樹脂組成物とからなる感光性組成物を塗布し、それを露光、現像、焼成して所望の回路パターンを形成したのち、その上にアルミナ、ガラス等の絶縁性物質と感光性樹脂組成物を主成分とする感光性ペースト組成物を用いて同様に露光、現像、焼成して所望の絶縁層を形成し、それらを複数回繰り返して多層構造とすることで製造されている。前記厚膜多層回路の製造に使用される感光性ペースト組成物としては、例えば特開昭61-158861号公報に記載の特定の粒径を有するセラミック粒子や無機結合体粒子、光硬化可能な単量体、有機バインダー、光重合開始剤、及び有機媒体からなる感光性セラミック被覆組成物や、特開平2-25847号公報に記載のカルボキシル基導入有機バインダーを含有しアルカリ可溶性の感光性セラミック被覆組成物等を挙げることができる。前記公報にはさらに感光性セラミック被覆組成物の塗膜性等の向上のためRSi(OR')。(R'はメチルまたはエチル、Rはアルキル、メタクリロキシプロピル、ポリアルキレンオキサイド又はフィルムの有機母体と相互作用する他の有機官能基)等のオ

ルガノシランカップリング剤を含有することも記載されている。

**【0003】**

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記オルガノシランカップリング剤では感光性セミック被覆組成物の分散性、塗膜性等の向上が十分でなく、さらにカルボキシル基を有する有機バインダーを含有する感光性セラミック被覆組成物では、アルミナ、ガラスなどの絶縁性無機物質と有機バインダー中のカルボキシル基が反応しゲル化を引き起こし、長期保存安定性に欠けるといった問題点があった。そこで前記問題を解決するため各種の有機界面活性剤を含有した感光性セラミック被覆組成物も提案されているが、未だ実用的なものが得られていないのが現状である。

【0004】こうした現状に鑑み、本発明者等は鋭意研究を重ねた結果、アルカリ可溶性高分子バインダー、光重合性モノマー、光重合開始剤、無機化合物粒子及び有機溶媒の各成分を含有する感光性ペースト組成物に、さらに有機チタン化合物及び／又は有機ケイ素化合物を含有させることで、優れた分散性、塗膜性及び長期保存安定性を有する感光性ペースト組成物が得られることを見出し、本発明を完成したものである。すなわち

【0005】本発明は、塗膜性及び長期保存安定性に優れた感光性ペースト組成物を提供することを目的とする。

【0006】また、本発明は、分散性が良く塗布むらの起こらない感光性ペースト組成物を提供することを目的とする。

【0007】さらに、本発明は、上記感光性ペースト組成物を用いた絶縁パターン層の形成方法を提供することを目的とする。

**【0008】**

【課題を解決するための手段】上記目的を達成する本発明は、(a) アルカリ可溶性高分子バインダー、(b) 光重合性モノマー、(c) 光重合開始剤、(d) 無機化合物粒子、(e) 有機チタン化合物及び／又は有機ケイ素化合物、及び(f) 有機溶媒を含有することを特徴とする感光性ペースト組成物及び絶縁パターン層の形成方法に係る。

【0009】本発明で使用する(a) アルカリ可溶性高分子バインダーとは、カルボキシル基を含有しアルカリ可溶性樹脂をいう。前記アルカリ可溶性高分子バインダーとしては、具体的にカルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、カルボキシプロピルセルロース及びヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースのヒドロキシル基と多塩基酸無水物との反応生成物；アクリル酸、メタクリル酸とアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、2-ヒドロキシメチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルア

クリレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等との共重合体などを挙げることができる。前記アルカリ可溶性高分子バインダーの酸価は50～250の範囲が好ましく、この範囲が50未満ではアルカリ水溶液での現像が困難となり、また250を超えると塗膜性や分散性が悪くなる。

【0010】また、(b) 光重合性モノマー成分としては、具体的にアクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、マレイン酸、フマル酸モノメチル、フマル酸モノエチル、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、エチレングリコールモノメチルエーテルアクリレート、エチレングリコールモノメチルエーテルメタクリレート等の単官能モノマー、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、テトラメチロールプロパンテトラアクリレート、テトラメチロールプロパンテトラメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート等の多官能モノマーを挙げることができる。

【0011】さらに、(c) 光重合開始剤成分としては、具体的に2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、2, 4-ジエチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2, 4-ジメチルチオキサントン、チオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、3, 3-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、ベンゾフェノン、4, 4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジクロロベンゾフェノン、4-ジメチルアミノ安息香酸、4-ジメチルアミノ安息香酸メチル、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸ブチル、4-ジメチルアミノ安息香酸-2-エチルヘキシル、4-ジメチルアミノ安息香酸-2-イソアミル、o-ベンゾイル安息香酸メチル等を挙げることができる。

【0012】本発明の感光性ペースト組成物に含有される(d) 無機化合物粒子としては、具体的に酸化コバルト、酸化鉄、酸化クロム、酸化ニッケル、酸化銅、酸化マンガン、酸化ネオジウム、酸化バナジウム、酸化セリウムチペークイエロー、酸化カドミウム、アルミナ、シリカ、マクネシア、スピネル；ホウ酸鉛ガラス、ホウ酸亜鉛ガラスなどSi、B、Pb、Na、K、Mg、Ca、Ba、Ti、Zr、Al等の各酸化物から構成されるガラス類； $Y_2SiO_5$ 、Ce、 $CaWO_4$ 、Pb、 $BaMgAl_{14}O_{23}$ 、Eu、ZnS、(Ag, Cd) $Y_2O_3$ 、Eu、 $Y_2SiO_5$ 、Eu、 $Y_3Al_5O_{12}$ 、Eu、 $Zn_3(PO_4)_2$ 、Mn、 $YBO_3$ 、Eu、(Y, G

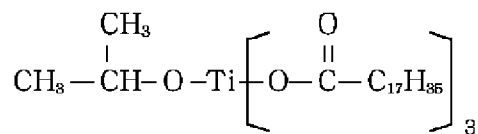
d) $BO_3$ 、Eu、 $GdBO_3$ 、Eu、 $ScBO_3$ 、Eu、 $LuBO_3$ 、Eu、 $Zn_2SiO_4$ 、Mn、 $BaAl_{12}O_{19}$ 、Mn、 $SrAl_{13}O_{19}$ 、Mn、 $CaAl_{12}O_{19}$ 、Mn、 $YBO_3$ 、Tb、 $BaMgAl_{14}O_{23}$ 、Mn、 $LuBO_3$ 、Tb、 $GdBO_3$ 、Tb、 $ScBO_3$ 、Tb、 $Sr_6Si_3O_3Cl_4$ 、Eu、ZnO、Zn、ZnS、(Cu, Al)ZnS、Ag、 $Y_2O_2S$ 、Eu、ZnS、Zn、(Y, Cd) $BO_3$ 、Eu、 $BaMgAl_{12}O_{23}$ 、Euなどの蛍光物質が挙げられる。

【0013】上記無機化合物粒子は、粒子の80重量%以上が直径1～10 $\mu m$ の範囲に存在することが好ましい。無機化合物粒子の直径が1 $\mu m$ 未満では絶縁膜の緻密性に劣り、また10 $\mu m$ を超えると焼成特性が劣る。

【0014】上記(a)～(c)の成分に加えて、本発明の感光性ペースト組成物は(e) 有機チタン化合物及び/又は有機ケイ素化合物を含有する。前記有機チタン化合物及び有機ケイ素化合物は、カップリング剤として公知の化合物であるが、それを感光性ペースト組成物に含有させることで感光性ペースト組成物の分散性、塗膜性及び長期保存安定性が顕著に向上する。特に下記化1～24の有機チタン化合物及び有機ケイ素化合物が好ましく、前記化合物以外のカップリング剤では前記性質の向上が多く望めない。前記有機チタン化合物としては下記化1～15の化合物が挙げられる。

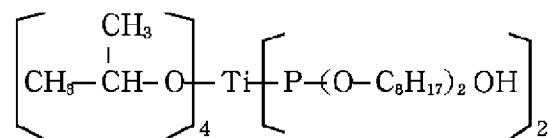
【0015】

【化1】



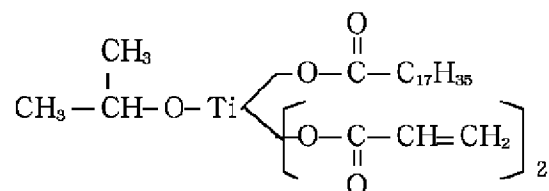
【0016】

【化2】



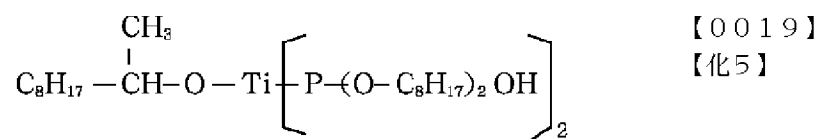
【0017】

【化3】



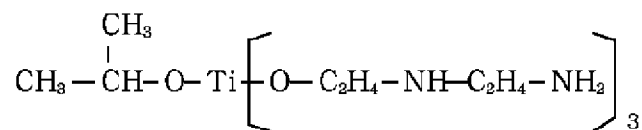
【0018】

【化4】



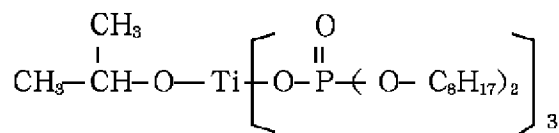
【0019】

【化5】



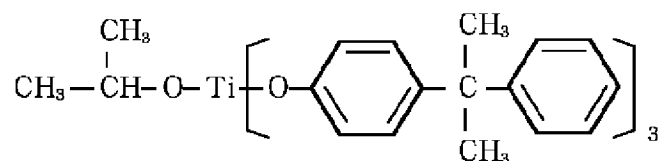
【0020】

【化6】



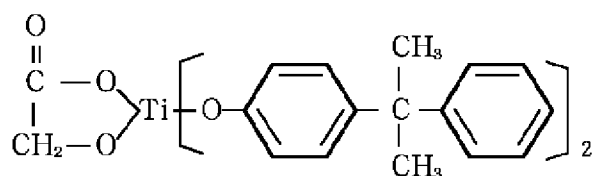
【0021】

【化7】



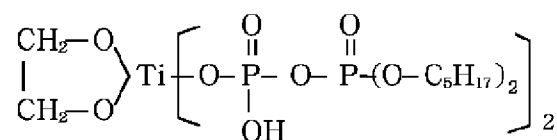
【0022】

【化8】



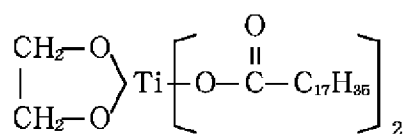
【0025】

【化11】



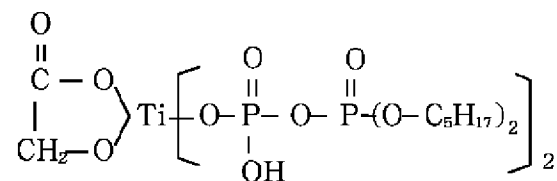
【0023】

【化9】



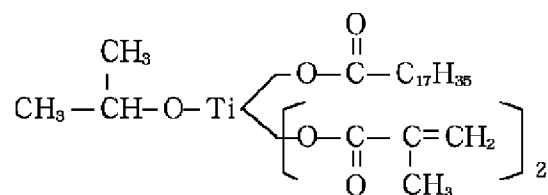
【0026】

【化12】



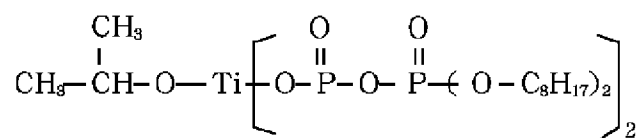
【0024】

【化10】



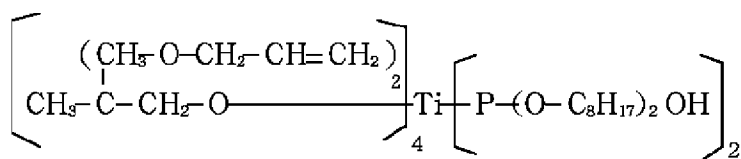
【0027】

【化13】



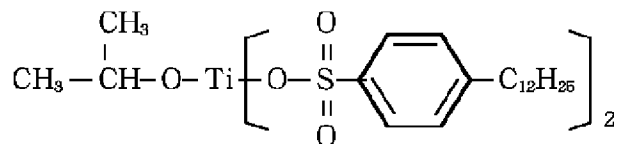
【0028】

【化14】



【0029】

【化15】



また有機ケイ素化合物としては下記化16～25の化合物が挙げられる。

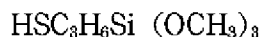
【0030】

【化16】



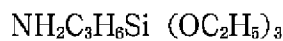
【0031】

【化17】



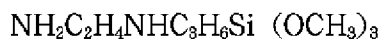
【0032】

【化18】



【0033】

【化19】



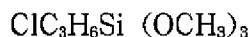
【0034】

【化20】



【0035】

【化21】



【0036】

【化22】



【0037】

【化23】



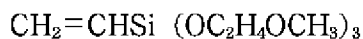
【0038】

【化23】



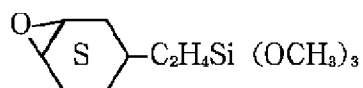
【0039】

【化24】



【0040】

【化25】



【0041】中でも化1～15で表わされる有機チタン化合物、特に化7、化9及び化10に記載の有機チタン化合物が、分散性、塗膜性及び長期保存性の向上が顕著で好ましい。

【0042】上記有機チタン化合物及び／又は有機ケイ素化合物の含有量は、感光性ペースト組成物の固形分100重量部に対して0.5～12重量部の範囲が好ましい。有機チタン化合物及び／又は有機ケイ素化合物の含有量が0.5重量部未満では配合の効果がなく、また12重量部を超えると感光性が損なわれ、重合不良を起こすことがあり好ましくない。

【0043】本発明の感光性ペースト組成物は上記

(a)～(e)成分を(f)有機溶媒と混合したペースト組成物である。前記(f)成分としては、具体的にジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノブチルエーテルアセテートなどが挙げられ、ジアルキレングリコールモノアルキルエーテルとしては、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、エチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、エチレングリコールモノアミルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノベンジルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、メトキシメトキシエタノール、エチレングリコールモノアセテート、エチレングリコールジアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールアセテート、トリエチレングリコ

ール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノブチルエーテル、1-ブトキシエトキシプロパノール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル等を挙げることができる。

【0044】上記(f)成分の含有量は、感光性ペースト組成物の処方濃度及びプリント厚により決定されるが、(a)～(e)成分が50～90重量%、(f)成分が10～50重量%の範囲が好ましい。(f)成分が10重量%未満では感光性ペースト組成物の流動化に欠け、また50重量%を超えるとペーストとならず厚膜の形成が困難となる。

【0045】〈絶縁パターンの形成方法〉多層回路の製造における本発明の感光性ペースト組成物を用いた絶縁

パターンの形成は下記の各工程で行われる。

(1) 予め導体回路パターンが形成された基板上に感光性ペースト組成物をスクリーン印刷、バーコート等の手段で塗布する工程。

(2) 塗膜を乾燥、固化しその表面にネガマスクを載置し、エネルギー線を照射して露光する工程。

(3) 露光した感光性ペースト層の未露光部分を現像液で除去して絶縁パターンを形成する工程。

(4) 得られた絶縁パターンを焼成する工程。

(5) (1)～(4)の各工程を複数回繰り返す工程。

【0046】

【発明の実施の形態】次に本発明を実施例に基づいて詳細に説明するが、本発明はこれらの例により限定されるものではない。

【0047】〈感光性ペースト組成物の調製〉

(イ) 調製例1 (セラミックペースト)

アルミナ(平均粒径 $7.0\mu\text{m}$ )	45重量部
ホウ珪酸ガラス(平均粒径 $7.0\mu\text{m}$ )	20重量部
カルボキシエチルセルロース(平均分子量約180,000、酸価125)	4.5重量部
トリメチロールプロパントリアクリレート	3重量部
2,4-ジエチルチオキサントン	0.05重量部
ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート	15重量部
ジプロピレングリコールモノメチルエーテル	15重量部
化9の有機チタン化合物	0.03重量部

をボールミル中で30分間よくかきまぜて感光性ペースト組成物を調製した。 【0048】

(ロ) 調製例2

ホウ酸鉛ガラス(平均粒径 $7.0\mu\text{m}$ )	70.5重量部
ヒドロキシエチルセルロースとフマル酸との反応物 (平均分子量約200,000、酸価100)	4.5重量部
メチルセルロース(平均分子量約270,000)	7.5重量部
トリメチロールプロパントリアクリレート	3重量部
2,4-ジエチルチオキサントン	0.05重量部
ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート	15重量部
ジエチレングリコールモノエチルエーテル	7重量部
化20の有機ケイ素化合物	1重量部

を調製例1と同様によくかきまぜて感光性ペースト組成物を調製した。 【0049】

(ハ) 調製例3

$\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ 、Mnで表される緑色蛍光物質 (平均粒径 $8\mu\text{m}$ )	62.5重量部
カルボキシプロピルセルロース(平均分子量約85,000、酸価200)	12.5重量部
ペンタエリスリトールテトラアクリレート	3重量部
3,3-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン	0.04重量部
ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート	12重量部
ジプロピレングリコールモノメチルエーテル	23重量部
化9の有機チタン化合物	0.005重量部

を調製例1と同様によくかきまぜて感光性ペースト組成物を調製した。



## 【0050】

## (二) 調製例4

ホウ珪酸鉛ガラス(平均粒径7.0 $\mu$ m)	15重量部
メチルメタクリレート/メチルアクリレート共重合体 (重量比80/20、平均分子量約60,000、酸価110)	10重量部
ペンタエリスリトールテトラアクリレート	7重量部
ベンジルメチルケタール	3重量部
ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート	10重量部
ジプロピレングリコールモノメチルエーテル	10重量部
化10の有機チタン	4重量部

を調製例1と同様によくかきまぜ、混合し、低融点ガラスを有する感光性ペースト組成物を調製した。

## 【0051】

## 【実施例】

## 実施例1

予め導体パターンが形成されたガラス基板上に調製例1で調製した感光性ペースト組成物をスクリーン印刷法で印刷し、乾燥した後、ネガマスクを介して紫外線を照射し露光した。得られた絶縁層を現像液で現像し再現性の高い絶縁パターンを形成した。前記パターンにはピンホールが見られなかった。また、調製例1で調製した感光性ペースト組成物を1か月間保存したのち前記と同様に導体パターンが形成されたガラス基板上に塗布し絶縁パターンを形成した。1か月間保存後の感光性ペースト組成物にはゲル化が生じておらず、また得られた絶縁パターンにはピンホールが見えなかった。

## 【0050】実施例2

予め導体パターンが形成されたセラミック基板上に調製例2で調製された感光性ペースト組成物をスクリーン印刷法で印刷し、乾燥後、ネガマスクを介して、露光、現像し、その上にセラミック基板を重ねて焼成して、インクジェットノズルを作成した。得られたインクジェットノズルには液もれやインク詰まりがなかった。また、調製例2で調製した感光性ペースト組成物を3か月間保存したのち前記と同様にインクジェットノズルを作成した。3か月間保存後の感光性ペースト組成物にゲル化が生じておらず、また得られたインクジェットノズルには液もれやインク詰まりがなかった。

## 【0051】実施例3

予め半導体パターン、絶縁体パターンが設けられたガラス基板を用意し、調製例3で調製した感光性ペースト組成物をスクリーン印刷法にて充填し、乾燥後、ネガマス

クを介して紫外線にて露光、現像した。絶縁蛍光体パターンにはピンホール等は見られなかった。得られた基板を電気炉中で540℃、30分間焼成したのち、グリッド層を設け、上面板と張り合わせてセル内を抜き、放電ガスを注入して蛍光表示管を完成したが、得られた蛍光表示管には輝度ムラ、欠陥等のない優れたものであった。また、調製例3で調製した感光性ペースト組成物を3か月間保存したものをを用いて同様に蛍光表示管の蛍光体パターン形成に用いたが、ゲル化等は起きておらず、得られた絶縁蛍光体パターンにはピンホール等は見られず、完成した蛍光表示管には画素の輝度ムラ、欠陥等は見られなかった。

## 【0052】実施例4

予め導体パターンが形成されたガラス基板上に調製例5で調製された感光性ペースト組成物をスクリーン印刷法にて印刷し、乾燥後、ネガマスクを介して、露光、現像したが、再現性の高い絶縁パターンが得られた。パターンにはピンホール等は見られなかった。また、調製例5で調製した感光性ペースト組成物を3か月間保存したものをを用いて同様に導体パターンが形成されたガラス基板上に絶縁パターンを形成したが、感光性ペースト組成物にはゲル化等は生じておらず、同様にピンホール等のない優れた絶縁パターンが得られた。

## 【0053】

【発明の効果】本発明の感光性ペースト組成物は、分散性、塗膜性及び長期保存安定性に優れ、例えばLSIなどのエレクトロニクス素子などを高密度に実装して使用する多層セラミック基板の絶縁性セラミック層の形成、インクジェット型プリンターのインクノズルの形成、又はプラズマディスプレイパネルの導電パターンの形成等に好適に使用される。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>6</sup>

H05K 3/46

識別記号

庁内整理番号

F I

H05K 3/46

技術表示箇所

T